

METHOD FOR PRODUCING LOW REFLECTION LAMINATE AND LOW REFLECTION LAMINATE

Publication number: JP2002228803 (A)

Publication date: 2002-08-14

Inventor(s): MURAKAMI TAKASHI; TAKIYAMA NOBUYUKI; FUKUDA KAZUHIRO

Applicant(s): KONISHIROKU PHOTO IND

Classification:

- international: **G02B1/11; B32B27/00; B32B27/30; C08J7/00; C23C16/40; G02B1/10; B32B27/00; B32B27/30; C08J7/00; C23C16/40; G02B1/10; (IPC1-7): G02B1/11; B32B27/00; B32B27/30; C08J7/00; C23C16/40; G02B1/10; C08L1/00**

- European:

Application number: JP20010021573 20010130

Priority number(s): JP20010021573 20010130

Abstract of JP 2002228803 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing a low reflection laminate having a very low minimum reflectance (%) and little process soil in the plasma treated part and to provide the low reflection laminate. **SOLUTION:** In the method for producing the low reflection laminate, a substrate is disposed between opposite electrodes in the discharge treatment chamber of a plasma discharge treatment apparatus in which one of the electrodes is a roll electrode A, the other is an electrode B coated with an inorganic material and the side of the electrode with comes in contact with the substrate has been adjusted in such a way that the maximum height of the surface roughness stipulated by JIS B 0601 attains to $\leq 10 \mu\text{m}$, and plasma treatment by discharge is carried out while introducing a gaseous mixture containing a rare gas and an organic fluorine compound, a silicon compound or a titanium compound into the discharge treatment chamber to form a thin film containing fluorine, silicon or titanium on the surface of the substrate.

Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-228803

(P2002-228803A)

(43) 公開日 平成14年8月14日 (2002.8.14)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード [*] (参考)
G 0 2 B 1/11		B 3 2 B 27/00	N 2 K 0 0 9
B 3 2 B 27/00		27/30	D 4 F 0 7 3
27/30		C 0 8 J 7/00	C E P Z 4 F 1 0 0
C 0 8 J 7/00	C E P		3 0 6 4 K 0 3 0
	3 0 6	C 2 3 C 16/40	
審査請求 未請求 請求項の数29 O L (全 23 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2001-21573(P2001-21573)

(22) 出願日 平成13年1月30日 (2001.1.30)

(71) 出願人 000001270

コニカ株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

(72) 発明者 村上 隆

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会
社内

(72) 発明者 滝山 信行

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会
社内

(72) 発明者 福田 和浩

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会
社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 低反射積層体の製造方法及び低反射積層体

(57) 【要約】

【課題】 最低反射率%が極めて小さく、プラズマ処理部分の工程汚れも少ない低反射積層体の製造方法及び低反射積層体を提供する。

【解決手段】 基材が対向する電極間に配置され、一方の電極はロール電極Aであり、もう一方の電極は、無機材料が被覆されている電極Bであり、電極の基材と接する側の J I S B 0 6 0 1 で規定される表面粗さの最大高さが10μm以下になるように調整されたプラズマ放電処理装置の放電処理室に希ガス及び有機フッ素化合物、珪素化合物またはチタン化合物を含む混合ガスを導入しながら、放電プラズマ処理を行い、基材表面上にフッ素、珪素またはチタンを含有する薄膜を形成することとを特徴とする低反射積層体の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基材が対向する電極間に配置され、一方の電極は該基材と接触し、且つ、前記基材の搬送方向に回転するロール電極Aであり、もう一方の電極は、該ロール電極に対向している全ての放電領域が誘電体として無機材料が被覆されている電極Bであり、該ロール電極Aまたは該電極Bの前記基材と接する側のJIS B 0601で規定される表面粗さの最大高さ(Rmax)が $10\mu\text{m}$ 以下になるように調整されたプラズマ放電処理装置を用い、該プラズマ放電処理装置に設けられた放電処理室に希ガス及び有機フッ素化合物を含む混合ガスを導入しながら、前記ロール電極Aまたは前記電極Bに高周波電圧を印加させ、大気圧または大気圧近傍の圧力下で放電プラズマ処理を行い、前記基材表面上にフッ素を含有する薄膜を形成することを特徴とする低反射積層体の製造方法。

【請求項2】 混合ガスが、有機フッ素化合物としてフッ化炭素ガスまたはフッ化炭化水素ガスを0.1～10体積%、希ガスとしてヘリウムまたはアルゴンを99.9～90体積%含有していることを特徴とする請求項1に記載の低反射積層体の製造方法。

【請求項3】 基材が対向する電極間に配置され、一方の電極は該基材と接触し、且つ、前記基材の搬送方向に回転するロール電極Aであり、もう一方の電極は、該ロール電極に対向している全ての放電領域が誘電体として無機材料が被覆されている電極Bであり、該ロール電極Aまたは該電極Bの前記基材と接する側のJIS B 0601で規定される表面粗さの最大高さ(Rmax)が $10\mu\text{m}$ 以下になるように調整されたプラズマ放電処理装置を用い、該プラズマ放電処理装置に設けられた放電処理室に希ガス及び珪素化合物を含む混合ガスを導入しながら、前記ロール電極Aまたは前記電極Bに高周波電圧を印加させ、大気圧または大気圧近傍の圧力下で放電プラズマ処理を行い、前記基材表面上に珪素を含有する薄膜を形成することを特徴とする低反射積層体の製造方法。

【請求項4】 混合ガスが、珪素化合物として有機金属化合物、金属水素化合物、金属ハロゲン化合物及び金属アルコキシドからなる群から選択される少なくとも1種の珪素化合物を0.1～10体積%、希ガスとしてヘリウムまたはアルゴンを99.9～90体積%含有していることを特徴とする請求項3に記載の低反射積層体の製造方法。

【請求項5】 混合ガスが水素ガスを0.1～10体積%含有することを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の低反射積層体の製造方法。

【請求項6】 珪素を含有する薄膜が酸化珪素を主成分として含有することを特徴とする請求項3～5のいずれか1項に記載の低反射積層体の製造方法。

【請求項7】 基材が対向する電極間に配置され、一方

の電極は該基材と接触し、且つ、前記基材の搬送方向に回転するロール電極Aであり、もう一方の電極は、該ロール電極に対向している全ての放電領域が誘電体として無機材料が被覆されている電極Bであり、該ロール電極Aまたは該電極Bの前記基材と接する側のJIS B 0601で規定される表面粗さの最大高さ(Rmax)が $10\mu\text{m}$ 以下になるように調整されたプラズマ放電処理装置を用い、該プラズマ放電処理装置に設けられた放電処理室Aに希ガス及びチタン化合物を含む混合ガスAを導入しながら、前記ロール電極Aまたは前記電極Bに高周波電圧を印加させ、大気圧または大気圧近傍の圧力下で放電プラズマ処理Aを行い、前記基材表面上にチタンを含有する薄膜Aを形成し、次いで、放電処理室B（但し、放電処理室Aと放電処理室Bは同一の処理室でもよく、異なる処理室でもよい）に前記希ガス及び珪素化合物を含む混合ガスBを導入しながら、前記ロール電極Aまたは前記電極Bに高周波電圧を印加させ、大気圧または大気圧近傍の圧力下で放電プラズマ処理Bを行い、前記薄膜A上に珪素を含有する薄膜Bを形成することを特徴とする低反射積層体の製造方法。

【請求項8】 混合ガスAがチタン化合物として有機金属化合物A、金属水素化合物A、金属ハロゲン化合物A及び金属アルコキシドAからなる群から選択されるチタン化合物を0.1～10体積%、希ガスとしてヘリウムまたはアルゴンを99.9～90体積%含有し、混合ガスBが珪素化合物として有機金属化合物B、金属水素化合物B、金属ハロゲン化合物B及び金属アルコキシドBからなる群から選択される珪素化合物を0.1～10体積%、前記希ガスを99.9～90体積%含有することを特徴とする請求項7に記載の低反射積層体の製造方法。

【請求項9】 混合ガスが水素ガスを0.1～10体積%含有することを特徴とする請求項7または8に記載の低反射積層体の製造方法。

【請求項10】 珪素を含有する薄膜Bが酸化珪素を主成分として含有し、チタンを含有する薄膜Aが酸化チタンを主成分として含有することを特徴とする請求項7～9のいずれか1項に記載の低反射積層体の製造方法。

【請求項11】 誘電体が溶融法により得られるガラスであることを特徴とする請求項1、3及び7のいずれか1項に記載の低反射積層体の製造方法。

【請求項12】 誘電体がアルミナセラミックスを溶射後、無機材料の封孔剤を用いて封孔処理し、被覆され作製されたことを特徴とする請求項1、3及び7のいずれか1項に記載の低反射積層体の製造方法。

【請求項13】 無機材料の封孔剤がゾルゲル反応により硬化するアルコキシシランであることを特徴とする請求項12に記載の低反射積層体の製造方法。

【請求項14】 放電プラズマ処理を行う基材の表面が、1種以上のエチレン性不飽和モノマーを重合させて

形成した層を有することを特徴とする請求項1、3及び7のいずれか1項に記載の低反射積層体の製造方法。

【請求項15】 放電プラズマ処理を行う基材の表面が1種以上のエチレン性不飽和モノマーを重合させて形成した層を有し、該層をpH10以上の溶液で処理した後、放電プラズマ処理を行うことを特徴とする請求項1、3及び7のいずれか1項に記載の低反射積層体の製造方法。

【請求項16】 基材の表面に、 $50\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 以上の紫外線を照射した後、放電プラズマ処理を行うことを特徴とする請求項1、3及び7のいずれか1項に記載の低反射積層体の製造方法。

【請求項17】 放電プラズマ処理の後、 $50\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 以上の紫外線を照射することを特徴とする請求項1、3及び7のいずれか1項に記載の低反射積層体の製造方法。

【請求項18】 基材の両面に放電プラズマ処理を行うことを特徴とする請求項1、3及び7のいずれか1項に記載の低反射積層体の製造方法。

【請求項19】 長尺の基材表面に屈折率1.6～2.3の高屈折率層と該高屈折率層上に屈折率1.3～1.5の低屈折率層とを連続的に設けることを特徴とする請求項1～18のいずれか1項に記載の低反射積層体の製造方法。

【請求項20】 長尺の基材表面に1種以上のエチレン性不飽和モノマーを含む塗布液を塗設し作製した層に紫外線を照射後、屈折率1.6～2.3の高屈折率層と屈折率1.3～1.5の低屈折率層とを連続的に設けることを特徴とする請求項19に記載の低反射積層体の製造方法。

【請求項21】 請求項1～20のいずれか1項に記載の低反射積層体の製造方法を用いて製造されたことを特徴とする低反射積層体。

【請求項22】 屈折率1.3～1.5の低屈折率層を有し、且つ、該低屈折率層の炭素含有率が0.5%以上20%以下であることを特徴とする請求項21に記載の低反射積層体。

【請求項23】 屈折率1.6～2.3の高屈折率層を有し、且つ、該高屈折率層の炭素含有率が0.5%以上20%以下であることを特徴とする請求項21に記載の低反射積層体。

【請求項24】 基材がセルロースエステルであることを特徴とする請求項21～23のいずれか1項に記載の低反射積層体。

【請求項25】 セルロースエステルのアセチル基の置換度をX、プロピオニル基またはブチリル基の置換度をYとしたとき、XとYが下記の式(1)及び(2)を満たす混合脂肪酸エステルであり、基材上に直接または他の層を介して高屈折率層及び低屈折率層を設けたことを特徴とする請求項24に記載の低反射積層体。

式(1): $2.3 \leq X+Y \leq 3.0$

式(2): $0.1 \leq Y \leq 1.2$

【請求項26】 基材がセルロースエステルと可塑剤を含有し、80℃、90%RHで48時間処理した前後の質量変化が±2質量%未満である基材上に直接または他の層を介して放電プラズマ処理して作製されたことを特徴とする請求項21～25のいずれか1項に記載の低反射積層体。

【請求項27】 基材が高分子紫外線吸収剤を含有することを特徴とする請求項21～26のいずれか1項に記載の低反射積層体。

【請求項28】 長尺の基材表面に、紫外線硬化樹脂層及び大気圧プラズマ処理により形成された屈折率1.6～2.3の高屈折率層、屈折率1.3～1.5の低屈折率層をこの順に有することを特徴とする請求項21～27のいずれか1項に記載の低反射積層体。

【請求項29】 長尺の基材表面に、紫外線硬化樹脂層、大気圧プラズマ処理により形成された屈折率1.6～2.3の高屈折率層、屈折率1.3～1.5の低屈折率層、屈折率1.6～2.3の高屈折率層、屈折率1.3～1.5の低屈折率層をこの順に有することを特徴とする請求項21～27のいずれかの項記載の低反射積層体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、太陽電池、液晶画像表示装置、各種ディスプレイ装置、有機ELディスプレイ、CRT、PDP等を使用される低反射積層体の製造方法及び、その製造方法を用いて作製された低反射積層体に関する。

【0002】

【従来の技術】光学レンズ、CRT、コンピュータやワープロの液晶画像表示装置等の分野を中心に、透過率、コントラストの向上、映り込み低減のために表面反射を減少させる反射防止技術が従来より提案されている。反射防止技術には、光学干渉層として積層する多層の屈折率と光学膜厚を適当な値に調整することにより、積層体と空気界面における光の反射を減少させることが有効であることが知られている。このような多層は、高屈折率層として TiO_2 、 ZrO_2 、 Ta_2O_5 等を、また低屈折率材料としては、 SiO_2 、 MgF_2 等を積層して製作されており、これらはスパッタリング法、真空蒸着法、イオンプレーティング法等の真空を用いた乾式製膜法によって、製作されている。しかし、このような真空装置は処理基材が大きくなると、製膜装置が非常に大型化するため、装置が非常に高額になる他、真空排気にも非常に時間を費やし、生産性が上げられないデメリットが大きい。

【0003】また、別の反射防止層の作製方法として、チタンアルコキシドやシランアルコキシドに代表される

金属アルコキシドを基材の表面に塗布、乾燥、加熱して金属酸化物の膜を作製する方法が行われている。しかし、この方法では加熱温度が300℃という高い温度が必要で基材にダメージを与えてしまい、また特開平8-75904号に記載されているような加熱温度が100℃と比較的低温である方法では、作製に長時間が必要となりいずれにも問題点があった。

【0004】近年、温度と時間を改良する方法として、特開平9-21902号にみられるような高屈折率材料をTi、Zr、TaまたはInのアルコキシドと分子中に2個以上のアクリロイル基、メタクリロイル基、アリル基またはビニル基を有する化合物を併用する低温での作製方法が提案されている。特開平7-209503号には、ビニル基、アリル基、アクリロイル基、メタクリロイル基の重合可能な官能基とアルコキシド基のような加水分解可能官能基を併せ持つ有機珪素化合物と、重合可能な不飽和結合を持つ単量体からの共重合物とを主成分とする光学皮膜形成コーティング用組成物が示されており、バインダー樹脂成分と無機成分を分子レベルで均一なものにするという技術が提案されている。そして組成物を基材に塗布した後、100℃で長時間加熱するか、電離放射線照射により重合させて皮膜とすることが述べられている。

【0005】この他、特開平8-295846号及び同9-220791号にも反応性有機金属化合物及び金属酸化物やシラン化合物組成物を含有する組成物を熱または電離性放射線で硬化する技術が開示されている。更にこの他にも上記のような反応性有機金属化合物は使用しないが、電離性放射線として電子線や紫外線を照射することによって作製する方法が、特開平5-270864号、同5-279598号同6-11602号、同8-122501号、同8-297201号、同9-21902号及び同9-25350号等に記載されている。しかし、このような製膜方法では、有機成分が未反応のまま残存してしまう。そして残存した有機成分が経時で徐々に変化していくため、各屈折率が変化していき、次第に反射防止機能が損なわれてしまうことがあった。

【0006】このような真空装置を用いることによる低生産性のデメリット及び金属アルコキシドをコーティング後、エネルギー処理等により硬化させる方法における残存有機成分の問題を克服する方法として、大気圧条件下または大気圧近傍の圧力でプラズマ放電を発生させ、反射防止機能を有する薄膜を製膜する方法が特開平11-133205号、特開2000-185362号、特開平11-61406号、特開2000-147209号、同2000-121804号等に記載されている。

【0007】しかしながら、上記記載の方法を適用しても微少面積への製膜は可能であるが、巾300mm以上の広巾基材への均一製膜は困難であり、特に屈折率及び

光学膜厚を一定に保つ必要のある反射防止機能膜の連続製膜は非常に困難であった。

【0008】そこで、上記記載のような種々の問題点の解決が要望されていた。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、大気圧または大気圧近傍の圧力下での放電プラズマ処理により、最低反射率が極めて小さく（実質0に近いくらい）、且つ、プラズマ処理部分の工程汚れも少ない低反射積層体の製造方法及びその製造方法によって作製された低反射積層体を提供することである。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明の上記目的は、下記の項目1～29により達成された。

【0011】1. 基材が対向する電極間に配置され、一方の電極は該基材と接触し、且つ、前記基材の搬送方向に回転するロール電極Aであり、もう一方の電極は、該ロール電極に対向している全ての放電領域が誘電体として無機材料が被覆されている電極Bであり、該ロール電極Aまたは該電極Bの前記基材と接する側のJIS B 0601で規定される表面粗さの最大高さ（Rmax）が10μm以下になるように調整されたプラズマ放電処理装置を用い、該プラズマ放電処理装置に設けられた放電処理室に希ガス及び有機フッ素化合物を含む混合ガスを導入しながら、前記ロール電極Aまたは前記電極Bに高周波電圧を印加させ、大気圧または大気圧近傍の圧力下で放電プラズマ処理を行い、前記基材表面上にフッ素を含有する薄膜を形成することを特徴とする低反射積層体の製造方法。

【0012】2. 混合ガスが、有機フッ素化合物としてフッ化炭素ガスまたはフッ化炭化水素ガスを0.1～10体積%、希ガスとしてヘリウムまたはアルゴンを99.9～99.9体積%含有していることを特徴とする前記1に記載の低反射積層体の製造方法。

【0013】3. 基材が対向する電極間に配置され、一方の電極は該基材と接触し、且つ、前記基材の搬送方向に回転するロール電極Aであり、もう一方の電極は、該ロール電極に対向している全ての放電領域が誘電体として無機材料が被覆されている電極Bであり、該ロール電極Aまたは該電極Bの前記基材と接する側のJIS B 0601で規定される表面粗さの最大高さ（Rmax）が10μm以下になるように調整されたプラズマ放電処理装置を用い、該プラズマ放電処理装置に設けられた放電処理室に希ガス及び珪素化合物を含む混合ガスを導入しながら、前記ロール電極Aまたは前記電極Bに高周波電圧を印加させ、大気圧または大気圧近傍の圧力下で放電プラズマ処理を行い、前記基材表面上に珪素を含有する薄膜を形成することを特徴とする低反射積層体の製造方法。

【0014】4. 混合ガスが、珪素化合物として有機金

属化合物、金属水素化合物、金属ハロゲン化合物及び金属アルコキシドからなる群から選択される少なくとも1種の珪素化合物を0.1～10体積%、希ガスとしてヘリウムまたはアルゴンを99.9～90体積%含有していることを特徴とする前記3に記載の低反射積層体の製造方法。

【0015】5. 混合ガスが水素ガスを0.1～10体積%含有することを特徴とする前記1～4のいずれか1項に記載の低反射積層体の製造方法。

【0016】6. 珪素を含有する薄膜が酸化珪素を主成分として含有することを特徴とする前記3～5のいずれか1項に記載の低反射積層体の製造方法。

【0017】7. 基材が対向する電極間に配置され、一方の電極は該基材と接触し、且つ、前記基材の搬送方向に回転するロール電極Aであり、もう一方の電極は、該ロール電極に対向している全ての放電領域が誘電体として無機材料が被覆されている電極Bであり、該ロール電極Aまたは該電極Bの前記基材と接する側のJIS B 0601で規定される表面粗さの最大高さ(Rmax)が10μm以下になるように調整されたプラズマ放電処理装置を用い、該プラズマ放電処理装置に設けられた放電処理室Aに希ガス及びチタン化合物を含む混合ガスAを導入しながら、前記ロール電極Aまたは前記電極Bに高周波電圧を印加させ、大気圧または大気圧近傍の圧力下で放電プラズマ処理Aを行い、前記基材表面上にチタンを含有する薄膜Aを形成し、次いで、放電処理室B(但し、放電処理室Aと放電処理室Bは同一の処理室でもよく、異なる処理室でもよい)に前記希ガス及び珪素化合物を含む混合ガスBを導入しながら、前記ロール電極Aまたは前記電極Bに高周波電圧を印加させ、大気圧または大気圧近傍の圧力下で放電プラズマ処理Bを行い、前記薄膜A上に珪素を含有する薄膜Bを形成することを特徴とする低反射積層体の製造方法。

【0018】8. 混合ガスAがチタン化合物として有機金属化合物A、金属水素化合物A、金属ハロゲン化合物A及び金属アルコキシドAからなる群から選択されるチタン化合物を0.1～10体積%、希ガスとしてヘリウムまたはアルゴンを99.9～90体積%含有し、混合ガスBが珪素化合物として有機金属化合物B、金属水素化合物B、金属ハロゲン化合物B及び金属アルコキシドBからなる群から選択される珪素化合物を0.1～10体積%、前記希ガスを99.9～90体積%含有することを特徴とする前記7に記載の低反射積層体の製造方法。

【0019】9. 混合ガスが水素ガスを0.1～10体積%含有することを特徴とする前記7または8に記載の低反射積層体の製造方法。

【0020】10. 珪素を含有する薄膜Bが酸化珪素を主成分として含有し、チタンを含有する薄膜Aが酸化チタンを主成分として含有することを特徴とする前記7～

9のいずれか1項に記載の低反射積層体の製造方法。

【0021】11. 誘電体が熔融法により得られるガラスであることを特徴とする前記1、3及び7のいずれか1項に記載の低反射積層体の製造方法。

【0022】12. 誘電体がアルミナセラムックスを溶射後、無機材料の封孔剤を用いて封孔処理し、被覆され作製されたことを特徴とする前記1、3及び7のいずれか1項に記載の低反射積層体の製造方法。

【0023】13. 無機材料の封孔剤がゾルゲル反応により硬化するアルコキシシランであることを特徴とする前記12に記載の低反射積層体の製造方法。

【0024】14. 放電プラズマ処理を行う基材の表面が、1種以上のエチレン性不飽和モノマーを重合させて形成した層を有することを特徴とする前記1、3及び7のいずれか1項に記載の低反射積層体の製造方法。

【0025】15. 放電プラズマ処理を行う基材の表面が1種以上のエチレン性不飽和モノマーを重合させて形成した層を有し、該層をpH10以上の溶液で処理した後、放電プラズマ処理を行うことを特徴とする前記1、3及び7のいずれか1項に記載の低反射積層体の製造方法。

【0026】16. 基材の表面に、50mJ/cm²以上の紫外線を照射した後、放電プラズマ処理を行うことを特徴とする前記1、3及び7のいずれか1項に記載の低反射積層体の製造方法。

【0027】17. 放電プラズマ処理の後、50mJ/cm²以上の紫外線を照射することを特徴とする前記1、3及び7のいずれか1項に記載の低反射積層体の製造方法。

【0028】18. 基材の両面に放電プラズマ処理を行うことを特徴とする前記1、3及び7のいずれか1項に記載の低反射積層体の製造方法。

【0029】19. 長尺の基材表面に屈折率1.6～2.3の高屈折率層と該高屈折率層上に屈折率1.3～1.5の低屈折率層とを連続的に設けることを特徴とする前記1～18のいずれか1項に記載の低反射積層体の製造方法。

【0030】20. 長尺の基材表面に1種以上のエチレン性不飽和モノマーを含む塗布液を塗設し作製した層に紫外線を照射後、屈折率1.6～2.3の高屈折率層と屈折率1.3～1.5の低屈折率層とを連続的に設けることを特徴とする前記19に記載の低反射積層体の製造方法。

【0031】21. 前記1～20のいずれか1項に記載の低反射積層体の製造方法を用いて製造されたことを特徴とする低反射積層体。

【0032】22. 屈折率1.3～1.5の低屈折率層を有し、且つ、該低屈折率層の炭素含有率が0.5%以上20%以下であることを特徴とする前記21に記載の低反射積層体。

【0033】23. 屈折率1.6～2.3の高屈折率層を有し、且つ、該高屈折率層の炭素含有率が0.5%以上20%以下であることを特徴とする前記21に記載の低反射積層体。

【0034】24. 基材がセルロースエステルであることを特徴とする前記21～23のいずれか1項に記載の低反射積層体。

【0035】25. セルロースエステルのアセチル基の置換度をX、プロピオニル基またはブチリル基の置換度をYとしたとき、XとYが前記の式(1)及び(2)を満たす混合脂肪酸エステルであり、基材上に直接または他の層を介して高屈折率層及び低屈折率層を設けたことを特徴とする前記24に記載の低反射積層体。

【0036】26. 基材がセルロースエステルと可塑剤を含有し、80℃、90%RHで48時間処理した前後の質量変化が±2質量%未満である基材上に直接または他の層を介して放電プラズマ処理して作製されたことを特徴とする前記21～25のいずれか1項に記載の低反射積層体。

【0037】27. 基材が高分子紫外線吸収剤を含有することを特徴とする前記21～26のいずれか1項に記載の低反射積層体。

【0038】28. 長尺の基材表面に、紫外線硬化樹脂層及び大気圧プラズマ処理により形成された屈折率1.6～2.3の高屈折率層、屈折率1.3～1.5の低屈折率層をこの順に有することを特徴とする前記21～27のいずれか1項に記載の低反射積層体。

【0039】29. 長尺の基材表面に、紫外線硬化樹脂層、大気圧プラズマ処理により形成された屈折率1.6～2.3の高屈折率層、屈折率1.3～1.5の低屈折率層、屈折率1.6～2.3の高屈折率層、屈折率1.3～1.5の低屈折率層をこの順に有することを特徴とする前記21～27のいずれかの項記載の低反射積層体。

【0040】以下、本発明を詳細に説明する。本発明の低反射積層体の製造方法、また、その製造方法に用いられる製造装置について、以下にその実施の形態を図面を用いて説明するが、本発明はこれらに限定されない。

【0041】図1は、本発明の製造方法に用いられるプラズマ放電処理装置に設置されるプラズマ放電処理容器の一例を示す概略図である。図1においては、基材Fはまず搬送方向に回転するロール電極25に巻き回しされながら搬送される。固定されている電極26は複数の円筒から構成され、ロール電極25に対向させて設置される。ロール電極25に巻回された基材Fはニップローラ65、66で押圧され、ガイドローラ64を介してプラズマ放電容器31によって確保された放電処理空間に搬送され、放電プラズマ処理され、次いで、ガイドローラ67を介して次工程に搬送される。また、仕切板54は前記ニップローラ65、66に近接して配置され、基

材Fに同伴する空気がプラズマ放電処理容器31内に進入するのを抑制する。

【0042】尚、放電プラズマ処理に用いられる混合ガス(希ガスと有機フッ素化合物、チタン化合物または珪素化合物を含有する有機ガス)は、給気口52からプラズマ放電処理容器31に導入され、処理後のガスは排気口53から排気される。

【0043】図2は、図1と同様に、本発明の製造方法に用いられるプラズマ放電処理装置に設置されるプラズマ放電処理容器の一例を示す概略図であるが、図1においては、ロール電極25に対向する固定されている電極26は円柱型の電極が用いられているのに対し、角柱型電極36に変更した例を示している。

【0044】図1に示した円柱型の電極26に比べて、図2に示した角柱型の電極36は、放電範囲を広げる効果があるので、本発明の低反射積層体の製造方法に好ましく用いられる。

【0045】図3(a)、(b)は各々、本発明に係るプラズマ放電処理に用いられる円筒型のロール電極の一例を示す概略図、図4(a)、(b)は各々、円筒型で固定されている電極の一例を示す概略図、図5(a)、(b)は各々、角柱型で固定されている電極の一例を示す概略図である。

【0046】図3(a)においては、ロール電極25cは金属等の導電性母材25aヘライニングにより無機材料を設けたライニング処理誘電体25bを被覆した組み合わせで構成され、図3(b)においては、ロール電極25cは、金属等の導電性母材25Aに対しセラミックスを溶射後、無機材料を用いて封孔処理したセラミック被覆処理誘電体25Bを被覆する等の組み合わせで構成されている。図4(a)、(b)に示す電極26c、電極26C、図5(a)、(b)に示す電極36c、電極36Cについても、上記記載のロール電極25c、ロール電極25Cと同様な組み合わせで構成される。

【0047】ここで、金属等の導電性母材25a、25Aとしては、銀、白金、ステンレス、アルミニウム、鉄等の金属等が挙げられるが、加工の観点からステンレスが好ましい。また、ライニング材としては、ケイ酸塩系ガラス、ホウ酸塩系ガラス、リン酸塩系ガラス、ゲルマン酸塩系ガラス、亜テルル酸塩ガラス、アルミン酸塩ガラス、バナジン酸塩ガラス等が好ましく用いられるが、この中でもホウ酸塩系ガラスが加工し易いので、更に好ましく用いられる。

【0048】図6は、本発明の製造方法に用いられる放電プラズマ処理装置の一例を示す概念図である。図6において、プラズマ放電処理容器31の部分は図1の記載と同様であるが、更に、ガス発生装置51、電源41、電極冷却ユニット60等が装置構成として配置されている。前記の電極冷却ユニット60の冷却剤としては、蒸留水、油等の絶縁性材料が好ましく用いられる。

【0049】図6に記載の電極25、26は、図3、4、5等にしたものと同様であり、対向する電極間のギャップは、例えば1mm程度に設定される。

【0050】上記電極間の距離は、固体誘電体の厚さ、印加電圧の大きさ、プラズマを利用する目的等を考慮して決定される。上記電極の一方に固体誘電体を設置した場合の固体誘電体と電極の最短距離、上記電極の双方に固体誘電体を設置した場合の固体誘電体同士の距離としては、いずれの場合も均一な放電プラズマを発生させるという観点から0.5mm～20mmが好ましく、特に好ましくは1mm±0.5mmである。

【0051】前記プラズマ放電処理容器31内にロール電極25、固定されている電極36を所定位置に配置し、ガス発生装置51で発生させた混合ガスを流量制御して、給気口52よりプラズマ放電処理容器31内に入れ、前記プラズマ放電処理容器31内をプラズマ処理に用いる混合ガスで充填し排気口53より排気する。次に電源41により電極36に電圧を印加し、ロール電極25はアースに接地し、放電プラズマを発生させる。ここでロール状の元巻き基材61より基材Fを供給し、ガイドローラ64を介して、プラズマ放電処理容器31内の電極間を片面接触（ロール電極25に接触している）の状態で搬送され、基材Fは搬送中に放電プラズマにより表面が放電処理され、その後ガイドローラ67を介して、次工程に搬送される。ここで、基材Fはロール電極25に接触していない面のみ放電処理がなされる。

【0052】電源41より固定されている電極36に印加される電圧の値は適宜決定されるが、例えば、電圧が0.5～10kV程度で、電源周波数は1kHz～150MHzに調整される。プラズマ放電処理容器31はバイレックス（登録商標）ガラス製の処理容器等が好ましく用いられるが、電極との絶縁がとれれば金属製を用いることも可能である。例えば、アルミまたは、ステンレスのフレームの内面にポリイミド樹脂等を張り付けても良く、該金属フレームにセラミックス溶射を行い絶縁性をとって良い。

【0053】また、放電プラズマ処理時の基材への影響を最小限に抑制するために、放電プラズマ処理時の基材の温度を常温（15℃～25℃）～200℃未満の温度に調整することが好ましく、更に好ましくは常温～100℃以下に調整することである。上記の温度範囲に調整する為、必要に応じて電極、基材は冷却しながら放電プラズマ処理される。

【0054】本発明においては、上記の放電プラズマ処理が大気圧または大気圧近傍で行われるが、ここで大気圧近傍とは、20kPa～110kPaの圧力を表すが、本発明に記載の効果を好ましく得るためには、93kPa～104kPaが好ましい。

【0055】また、本発明の製造方法に係るプラズマ放電処理装置においては、上記記載のロール電極Aまたは

上記記載の固体型電極の基材と接する側のJIS B 0601で規定される表面粗さの最大高さ（Rmax）が10μm以下になるように調整されることが、本発明に記載の効果をj得る観点から必須であるが、更に好ましくは、表面粗さの最大値が8μm以下であり、特に好ましくは、7μm以下に調整することである。

【0056】また、JIS B 0601で規定される中心線平均粗さ（Ra）は0.5μm以下が好ましく、更に好ましくは0.1μm以下である。

【0057】本発明の製造方法に係る混合ガスについて説明する。本発明の低反射積層体の反射率を小さくするためには、基材上に形成される薄膜の屈折率や膜厚等を所望の値に調整することが好ましく、その観点から、本発明に係る混合ガスは、希ガスと、有機フッ素化合物、珪素化合物またはチタン化合物を含有する有機ガスを少なくとも含有したものが用いられる。ここで、混合ガスは、その他の成分として前記記載以外の化合物を含んでもよい。

【0058】上記記載の薄膜の膜厚としては、1nm～1000nmの範囲の薄膜が得られる。

【0059】上記記載の希ガスとは、周期表の第18属元素、具体的には、ヘリウム、ネオン、アルゴン、クリプトン、キセノン、ラドン等が挙げられるが、本発明に記載の効果をj得るためには、ヘリウム、アルゴンが好ましく用いられる。

【0060】上記記載の有機フッ素化合物としては、フッ化炭素ガス、フッ化炭化水素ガス等が好ましく用いられる。

【0061】上記記載のフッ化炭素ガスとしては、4フッ化炭素、6フッ化炭素、具体的には、4フッ化メタン、4フッ化エチレン、6フッ化プロピレン、8フッ化シクロブタン等が挙げられる。

【0062】上記記載のフッ化炭化水素ガスとしては、2フッ化メタン、4フッ化エタン、4フッ化プロピレン、3フッ化プロピレン等が挙げられる。

【0063】更に、1塩化3フッ化メタン、1塩化2フッ化メタン、2塩化4フッ化シクロブタン等のフッ化炭化水素化合物のハロゲン化物やアルコール、酸、ケトン等の有機化合物のフッ素置換体を用いることが出来るがこれらに限定されない。また、これらの化合物が分子内にエチレン性不飽和基を有していても良い。

【0064】上記の化合物は単独でも混合して用いても良い。混合ガス中に上記記載の有機フッ素化合物を用いる場合、放電プラズマ処理により基材上に均一な薄膜を形成する観点から、混合ガス中の有機フッ素化合物の含有率は、0.1～10体積％であうことが好ましいが、更に好ましくは、0.1～5体積％である。

【0065】また、本発明に係る有機フッ素化合物が常温、常圧で気体である場合は、混合ガスの構成成分として、そのまま使用できるので最も容易に本発明の方法を

遂行することができる。しかし、有機フッ素化合物が常温・常圧で液体又は固体である場合には、加熱、減圧等の方法により気化して使用すればよく、また、又、適切な溶剤に溶解して用いてもよい。

【0066】上記記載の珪素化合物としては、例えば、ジメチルシラン、テトラメチルシランなどの有機金属化合物、モノシラン、ジシランなどの金属水素化合物、二塩化シラン、三塩化シランなどの金属ハロゲン化合物、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、ジメチルジエトキシシランなどのアルコキシシラン、オルガノシランなどを用いることが好ましいがこれらに限定されない。また、これらは適宜組み合わせ用いることが出来る。

【0067】混合ガス中に上記記載の珪素化合物を用いる場合、放電プラズマ処理により基材上に均一な薄膜を形成する観点から、混合ガス中の珪素化合物の含有率は、0.1～10体積％であることが好ましいが、更に好ましくは、0.1～5体積％である。

【0068】上記記載のチタン化合物としては、テトラジメチルアミノチタンなどの有機金属化合物、モノチタン、ジチタンなどの金属水素化合物、二塩化チタン、三塩化チタン、四塩化チタンなどの金属ハロゲン化合物、テトラエトキシチタン、テトライソプロポキシチタン、テトラブトキシチタンなどの金属アルコキシドなどを用いることが好ましいがこれらに限定されない。

【0069】混合ガス中に上記記載のチタン化合物を用いる場合、放電プラズマ処理により基材上に均一な薄膜を形成する観点から、混合ガス中のチタン化合物の含有率は、0.1～10体積％であることが好ましいが、更に好ましくは、0.1～5体積％である。

【0070】また、上記記載の混合ガス中に水素ガスを0.1～10体積％含有させることにより薄膜の硬度を著しく向上させることが出来る。

【0071】上記記載の珪素化合物、チタン化合物としては、取り扱い上の観点から金属水素化合物、金属アルコキシドが好ましく、腐食性、有害ガスの発生がなく、工程上の汚れなども少ないことから、金属アルコキシドが好ましく用いられる。

【0072】また、上記記載の珪素化合物、チタン化合物を放電空間へ導入するには、両者は常温常圧で、気体、液体、固体いずれの状態であっても構わない。気体の場合は、そのまま放電空間に導入できるが、液体、固体の場合は、加熱、減圧、超音波照射等の手段により気化させて使用される。珪素化合物、チタン化合物を加熱により気化して用いる場合、テトラエトキシシラン、テトライソプロポキシチタンなどの常温で液体で、沸点が200℃以下である金属アルコキシドが本発明の低反射積層体の製造方法に好適に用いられる。上記金属アルコキシドは、溶媒によって希釈して使用されても良く、溶媒は、メタノール、エタノール、n-ヘキサンなどの有

機溶媒及びこれらの混合溶媒が使用できる。尚、これらの希釈溶媒は、プラズマ放電処理中において、分子状、原子状に分解される為、基材上への薄膜の形成、薄膜の組成などに対する影響は殆ど無視することが出来る。

【0073】また、上記記載の薄膜において、薄膜が酸化珪素や酸化チタンを主成分として有することが好ましいが、ここで、『主成分として有する』とは形成された薄膜中の含有量が50質量％以上の場合を表す。

【0074】次に、本発明に係る基材について説明する。本発明に係る基材としては、セルローストリアセテート等のセルロースエステル支持体、ポリエステル支持体、ポリカーボネート支持体、ポリスチレン支持体、更にこれら支持体の上層にゼラチン、ポリビニルアルコール(PVA)、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、セルロース系樹脂等を塗設した支持体等を使用することが出来る。また、本発明に係る基材は、上記の支持体単独で基材として用いても良く、上記の支持体上に防眩層やクリアハードコート層を塗設したり、バックコート層、帯電防止層を塗設したものを基材として用いることが出来る。

【0075】上記の支持体(基材としても用いられる)としては、具体的には、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステルフィルム、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、セロファン、セルロースジアセテートフィルム、セルロースアセテートブチレートフィルム、セルロースアセテートプロピオネートフィルム、セルロースアセテートフタレートフィルム、セルローストリアセテート、セルロースナイトレート等のセルロースエステル類またはそれらの誘導体からなるフィルム、ポリ塩化ビニリデンフィルム、ポリビニルアルコールフィルム、エチレンビニルアルコールフィルム、シンジオタクティックポリスチレン系フィルム、ポリカーボネートフィルム、ノルボルネン樹脂系フィルム、ポリメチルペンテンフィルム、ポリエーテルケトンフィルム、ポリイミドフィルム、ポリエーテルスルホンフィルム、ポリスルホン系フィルム、ポリエーテルケトンイミドフィルム、ポリアミドフィルム、フッ素樹脂フィルム、ナイロンフィルム、ポリメチルメタクリレートフィルム、アクリルフィルムあるいはポリアリレート系フィルム等を挙げることができる。

【0076】これらの素材は単独であるいは適宜混合されて使用することもできる。中でもゼオネックス(日本ゼオン(株)製)、ARTON(日本合成ゴム(株)製)などの市販品を使用することができる。更に、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリスルホン及びポリエーテルスルホンなどの固有複屈折率の大きい素材であっても、溶液流延、溶融押し出し等の条件、更には縦、横方向に延伸条件等を適宜設定することにより、得ることが出来る。また、本発明に係る支持体は、上記の記載に限定されない。膜厚としては10μm～1000

μmのフィルムがこのましく用いられる。

【0077】本発明に係る支持体としては、中でもセルロースエステルフィルムを用いることが低い反射率の積層体が得られる為、好ましく用いられる。本発明に記載の効果を好ましく得る観点から、セルロースエステルとしてはセルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートプロピオネートが好ましく、中でもセルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートプロピオネートが好ましく用いられる。

【0078】特にアセチル基の置換度をX、プロピオニル基及びまたはブチリル基の置換度をYとしたとき、XとYが上記記載の式(1)及び式(2)を同時に満たすセルロースの混合脂肪酸エステルを用いて作製された支持体上または基材上に高屈折率層及び低屈折率層を設けた低反射積層体が好ましく用いられる。

【0079】本発明に係る基材としてセルロースエステルを用いる場合、セルロースエステルの原料のセルロースとしては、特に限定はないが、綿花リンター、木材パルプ(針葉樹由来、広葉樹由来)、ケナフなどを挙げることが出来る。またそれらから得られたセルロースエステルはそれぞれ任意の割合で混合使用することが出来る。これらのセルロースエステルは、セルロース原料をアシル化剤が酸無水物(無水酢酸、無水プロピオン酸、無水酪酸)である場合には、酢酸のような有機酸やメチレンクロライド等の有機溶媒を用い、硫酸のようなプロトン性触媒を用いて反応させてえることができる。

【0080】アシル化剤が酸クロライド($\text{CH}_3\text{COC l}$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{COC l}$ 、 $\text{C}_3\text{H}_7\text{COC l}$)の場合には、触媒としてアミンのような塩基性化合物を用いて反応が行われる。具体的には、特開平10-45804号に記載の方法等を参考にして合成出来る。また、本発明に係るセルロースエステルは各置換度に合わせて上記アシル化剤量を調整混合して反応させたものであり、セルロースエステルはこれらアシル基がセルロース分子の水酸基に反応する。セルロース分子はグルコースユニットが多数連結したものからなっており、グルコースユニットに3個の水酸基がある。この3個の水酸基にアシル基が誘導された数を置換度(モル%)という。例えば、セルローストリアセテートはグルコースユニットの3個の水酸基全てにアセチル基が結合している(実際には2.6~3.0)。

【0081】本発明に係るセルロースエステルとしては、セルロースアセテートプロピオネート、セルロースアセテートブチレート、またはセルロースアセテートプロピオネートブチレートのようなアセチル基の他にプロピオネート基あるいはブチレート基が結合したセルロースエステルが特に好ましく用いられる。なお、ブチレートを形成するブチリル基としては、直鎖状でも、分岐していてもよい。

【0082】プロピオネート基を置換基として含むセル

ロースアセテートプロピオネートは耐水性に優れ、液晶画像表示装置用のフィルムとして有用である。

【0083】アシル基の置換度の測定方法はASTM-817-96の規定に準じて測定することが出来る。

【0084】セルロースエステルの数平均分子量は、70,000~250,000が、成型した場合の機械的強度が強く、且つ、適度なドーブ粘度となり好ましく、更に好ましくは、80,000~150,000である。

【0085】ここで、上記記載のセルロースエステルの数平均分子量は下記のようにして求められる。

【0086】《セルロースエステルの数平均分子量の測定》高速液体クロマトグラフィにより下記条件で測定する。

【0087】

溶媒 : アセトン

カラム : MPW×1 (東ソー(株)製)

試料濃度 : 0.2質量/v%

流量 : 1.0ml/分

試料注入量 : 300μl

標準試料 : ポリメタクリル酸メチル(Mw=188, 200)

温度 : 23℃

これらセルロースエステルは後述するように一般的に流延法と呼ばれるセルロースエステル溶解液(ドーブ)を例えば、無限に移送する無端の金属ベルトあるいは回転する金属ドラムの流延用支持体(以降、単に支持体ということもある)上に加圧ダイからドーブを流延(キャスト)し製膜する方法で製造されるが、これらドーブの調製に用いられる有機溶媒としては、セルロースエステルを溶解でき、かつ、適度な沸点であることが好ましく、例えばメチレンクロライド、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸アミル、アセトン、テトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、1,4-ジオキサン、シクロヘキサノン、ギ酸エチル、2,2,2-トリフルオロエタノール、2,2,3,3-ヘキサフルオロ-1-プロパノール、1,3-ジフルオロ-2-プロパノール、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-メチル-2-プロパノール、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-プロパノール、2,2,3,3,3-ペンタフルオロ-1-プロパノール、ニトロエタン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等を挙げることが出来るが、メチレンクロライド等の有機ハロゲン化合物、ジオキソラン誘導体、酢酸メチル、酢酸エチル、アセトン等が好ましい有機溶媒(即ち、良溶媒)として挙げられる。

【0088】また、下記の製膜工程に示すように、溶媒蒸発工程において支持体上に形成されたウェブ(ドーブ膜)から溶媒を乾燥させるときに、ウェブ中の発泡を防止する観点から、用いられる有機溶媒の沸点としては、

30～80℃が好ましく、例えば、上記記載の良溶媒の沸点は、メチレンクロライド（沸点40.4℃）、酢酸メチル（沸点56.32℃）、アセトン（56.3℃）、酢酸エチル（76.82℃）等である。

【0089】上記記載の良溶媒の中でも溶解性に優れるメチレンクロライド、酢酸メチルが好ましく用いられ、特にメチレンクロライドが全有機溶媒に対して50質量%以上含まれていることが好ましい。

【0090】上記有機溶媒の他に、0.1～30質量%の炭素原子数1～4のアルコールを含有させることが好ましい。特に好ましくは10～30質量%で前記アルコールが含まれることが好ましい。これらは上記記載のドーブを流延用支持体に流延後、溶媒が蒸発を始めアルコールの比率が多くなるとウェブ（ドーブ膜）がゲル化し、ウェブを丈夫にし流延用支持体から剥離することを容易にするゲル化溶媒として用いられ、これらが割合が少ない時は非塩素系有機溶媒のセルロースエステルの溶解を促進する役割もある。

【0091】炭素原子数1～4のアルコールとしては、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、*iso*-プロパノール、*n*-ブタノール、*sec*-ブタノール、*tert*-ブタノール等を挙げることが出来る。

【0092】これらのうちドーブの安定性、沸点も比較的低く、乾燥性も良く、且つ毒性がないこと等からエタノールが好ましい。好ましくはメチレンクロライド70～90質量%に対してエタノール10～30質量%を含む溶媒を用いることが好ましい。環境上の制約でハロゲンを含む溶媒を避ける場合は、メチレンクロライドの代わりに酢酸メチルを用いることもできる。この場合、-100℃～-10℃に冷却して溶解する冷却溶解法を用いてセルロースエステル溶液を調製することが出来る。

【0093】本発明の低反射積層体の基材フィルムにセルロースエステルフィルムを用いる場合、このセルロースエステルフィルムには可塑剤を含有するのが好ましい。

【0094】可塑剤としては特に限定はないが、リン酸エステル系可塑剤、フタル酸エステル系可塑剤、トリメリット酸エステル系可塑剤、ピロメリット酸系可塑剤、グリコレート系可塑剤、クエン酸エステル系可塑剤、ポリエステル系可塑剤などを好ましく用いることが出来る。リン酸エステル系では、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、オクチルジフェニルホスフェート、ジフェニルビフェニルホスフェート、トリオクチルホスフェー

ト、トリブチルホスフェート等、フタル酸エステル系では、ジエチルフタレート、ジメトキシエチルフタレート、ジメチルフタレート、ジオクチルフタレート、ジブチルフタレート、ジ-2-エチルヘキシルフタレート、ブチルベンジルフタレート等、トリメリット酸系可塑剤として、トリブチルトリメリテート、トリフェニルトリメリテート、トリエチルトリメリテート等、ピロメリット酸エステル系可塑剤として、テトラブチルピロメリテート、テトラフェニルピロメリテート、テトラエチルピロメリテート等、グリコール酸エステル系では、トリアセチン、トリブチリン、エチルフタリルエチルグリコレート、メチルフタリルエチルグリコレート、ブチルフタリルブチルグリコレート等、クエン酸エステル系可塑剤として、トリエチルシトレート、トリ-*n*-ブチルシトレート、アセチルトリエチルシトレート、アセチルトリ-*n*-ブチルシトレート、アセチルトリ-*n*-(2-エチルヘキシル)シトレート等を好ましく用いることができる。

【0095】その他のカルボン酸エステルの例には、オレイン酸ブチル、リシノール酸メチルアセチル、セバシン酸ジブチル、種々のトリメリット酸エステルが含まれる。

【0096】ポリエステル系可塑剤として脂肪族二塩基酸、脂環式二塩基酸、芳香族二塩基酸等の二塩基酸とグリコールの共重合体を用いることが出来る。脂肪族二塩基酸としては特に限定されないが、アジピン酸、セバシン酸、フタル酸、テレフタル酸、1,4-シクロヘキシルジカルボン酸などを用いることが出来る。グリコールとしては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,4-ブチレングリコール、1,3-ブチレングリコール、1,2-ブチレングリコールなどを用いることが出来る。これらの二塩基酸及びグリコールはそれぞれ単独で用いても良いし、二種以上混合して用いても良い。

【0097】特に、特願2000-338883号に記載のエポキシ系化合物、ロジン系化合物、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ケトン樹脂、トルエンスルホンアミド樹脂等の添加物を有するセルロースエステルフィルムが好ましく用いられる。具体的には、ロジン及びロジン誘導体としては、以下の構造式のものが挙げられる。

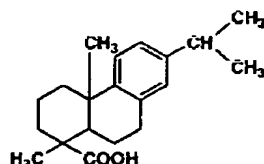
【0098】

【化1】

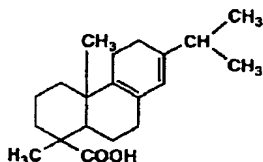
アビエチン酸



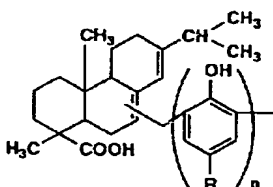
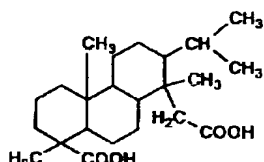
デヒドロアビエチン酸



パラストリン酸

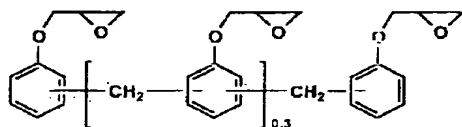


KE-604, KE-610



【0099】上記化合物のうち、荒川化学工業（株）からKE-604とKE-610はそれぞれ酸価237と170で市販されている。同じく、荒川化学工業（株）からアビエチン酸、デヒドロアビエチン酸及びパラストリン酸3者の混合物のエステル化物として、KE-100及びKE-356が、それぞれの酸価は8と0で市販されている。また、アビエチン酸、デヒドロアビエチン

アラルダイドEPN1179



酸及びパラストリン酸3者の混合物は、播磨化成（株）からそれぞれの酸価167、168のG-7及びハートールR-Xで市販されている。

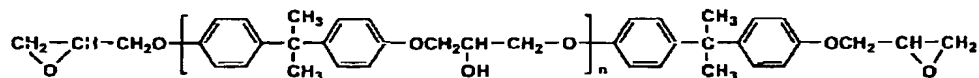
【0100】本発明に用いられるエポキシ樹脂は、以下の構造を有するものが挙げられる。

【0101】

【化2】

分子量：約405

アラルダイドAE2260



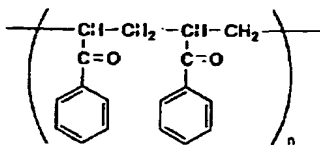
【0102】アラルダイドEPN1179及びアラルダイドAE2260は旭チバ（株）から市販されている。

【0103】本発明に用いられるケトン樹脂の一例としては、以下の構造のものが挙げられる。

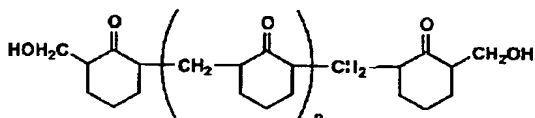
【0104】

【化3】

ハイラック110



ハイラック110H

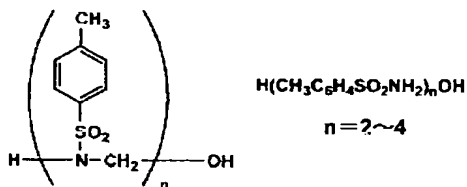


【0105】ハイラック110、ハイラック110Hは日立化成(株)からの市販されているものが用いられる。パルトルエンスルホンアミド樹脂としては、以下の構造のものが挙げられ、トップラーとして、フジアミドケミカル(株)から市販されている。

【0106】

【化4】

トップラー



【0107】これらの可塑剤を単独あるいは併用するのが好ましい。これらの可塑剤の使用量は、フィルム性能、加工性等の点で、セルロースエステルに対して1～20質量%であることが好ましい。

【0108】本発明で用いられる支持体に係る紫外線吸収剤について説明する。本発明の低反射積層体の基材(支持体単独の場合もある)としては、液晶等の劣化防止の観点から、紫外線吸収剤が好ましく用いられる。

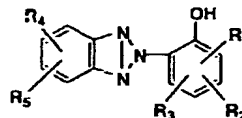
【0109】紫外線吸収剤としては、波長370nm以下の紫外線の吸収能に優れ、かつ良好な液晶表示性の観点から、波長400nm以上の可視光の吸収が少ないものが好ましく用いられる。本発明に好ましく用いられる紫外線吸収剤の具体例としては、例えばオキシベンゾフェノン系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物、サリチル酸エステル系化合物、ベンゾフェノン系化合物、シアノアクリレート系化合物、ニッケル錯塩系化合物などが挙げられるが、これらに限定されない。又、特開平6-148430号記載の高分子紫外線吸収剤も好ましく用いられる。

【0110】ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤としては下記一般式〔1〕で示される化合物が好ましく用いられる。

【0111】

【化5】

一般式〔1〕



【0112】式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 及び R_5 は同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、ヒドロキシル基、アルキル基、アルケニル基、アリール基、アルコキシ基、アシルオキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、モノ若しくはジアルキルアミノ基、アシルアミノ基または5～6員の複素環基を表し、 R_4 と R_5 は閉環して5～6員の炭素環を形成してもよい。

【0113】また、上記記載のこれらの基は、任意の置換基を有していても良い。以下に本発明に係る紫外線吸収剤の具体例を挙げるが、本発明はこれらに限定されない。

【0114】UV-1: 2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール

UV-2: 2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール

UV-3: 2-(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール

UV-4: 2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール

UV-5: 2-(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール

UV-6: 2, 2'-メチレンビス(4-(1, 1, 3, 3'-テトラメチルブチル)-6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)フェノール)

UV-7: 2-(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール

UV-8: 2-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-6-(直鎖及び側鎖ドデシル)-4-メチルフェノール(TINUVIN171, Ciba製)

UV-9: オクチル-3-[3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-(5-クロロ-2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)フェニル]プロピオネートと2-エチルヘキシル-3-[3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-(5-クロロ-2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)フェニル]プロピオネートの混合物(TINUVIN109, Ciba製)

上記の中で、融点が20℃以下の紫外線吸収剤としては、UV-8が融点が-56℃であり、UV-9が常温

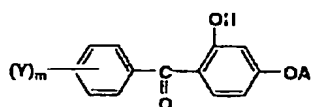
(25℃)で黄色透明な粘稠液体である。

【0115】また本発明に係る紫外線吸収剤のひとつであるベンゾフェノン系紫外線吸収剤としては下記一般式〔2〕で表される化合物が好ましく用いられる。

【0116】

【化6】

一般式〔2〕



【0117】式中、Yは水素原子、ハロゲン原子またはアルキル基、アルケニル基、アルコキシル基、及びフェニル基を表し、これらのアルキル基、アルケニル基及びフェニル基は置換基を有していてもよい。Aは水素原子、アルキル基、アルケニル基、フェニル基、シクロアルキル基、アルキルカルボニル基、アルキルスルホニル基または $-CO(NH)_{n-1}-D$ 基を表し、Dはアルキル基、アルケニル基または置換基を有していてもよいフェニル基を表す。m及びnは1または2を表す。

【0118】上記において、アルキル基としては、例えば、炭素数24までの直鎖または分岐の脂肪族基を表し、アルコキシル基としては例えば、炭素数18までのアルコキシル基で、アルケニル基としては例えば、炭素数16までのアルケニル基で例えばアリル基、2-ブテニル基などを表す。又、アルキル基、アルケニル基、フェニル基への置換分としてはハロゲン原子、例えば、塩素原子、臭素原子、フッ素原子など、ヒドロキシ基、フェニル基、(このフェニル基にはアルキル基またはハロゲン原子などを置換していてもよい)などが挙げられる。

【0119】以下に一般式〔2〕で表されるベンゾフェノン系化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されない。

【0120】UV-10: 2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン

UV-11: 2, 2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン

UV-12: 2-ヒドロキシ-4-メトキシ-5-スルホベンゾフェノン

UV-13: ビス(2-メトキシ-4-ヒドロキシ-5-ベンゾイルフェニルメタン)

本発明で好ましく用いられる上記記載の紫外線吸収剤は、透明性が高く、偏光板や液晶の劣化を防ぐ効果に優れたベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤やベンゾフェノン系紫外線吸収剤が好ましく、不要な着色がより少ないベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤が特に好ましく用いられる。

【0121】又、本発明の支持体に用いられる紫外線吸

収剤は特願平11-295209号に記載されている分配係数が9.2以上の紫外線吸収剤を含むことが、プラズマ処理工程の汚染が少なく、また、各種塗布層の塗布性にも優れる為好ましく、特に分配係数が10.1以上の紫外線吸収剤を用いることが好ましい。

【0122】可塑剤や紫外線吸収剤を含むセルロースエステルフィルムを基材として用いた場合、これらがブリードアウトするなどによって、プラズマ処理部に付着するなどして工程を汚染し、これがフィルムに付着するなどして故障の原因となることがあった。そのため、この問題を解決するため鋭意検討を重ねた結果、支持体がセルロースエステルと可塑剤を有し、80℃、90%RHで時間処理した前後の質量変化が±2質量%未満である支持体であればこのような工程汚染が著しく低減できることが確認された。このようなセルロースエステルフィルムは特願2000-338883号記載のセルロースエステルフィルム等が好ましく用いられる。

又、この目的のために特開平6-148430号、特願2000-156039号記載の高分子紫外線吸収剤(または紫外線吸収性ポリマー)が好ましく用いることができる。高分子紫外線吸収剤としては、PUVA-30M(大塚化学(株)製)などが市販されている。特開平6-148430号の一般式(1)あるいは一般式(2)あるいは特願2000-156039の一般式(3)(6)(7)記載の高分子紫外線吸収剤が特に好ましく用いられる。

【0123】本発明に係る基材の光学特性としては、面内リターデーション R_0 は0~1000nmのものが好ましく用いられ、厚味方向のリターデーション R_t は0~300nmのものが用途に応じて好ましく用いられる。又、波長分散特性としては $R_0(600)/R_0(450)$ は0.7~1.3であることが好ましく、特に1.0~1.3であることが好ましい。

【0124】ここで、 $R_0(450)$ は波長450nmの光による3次元屈折率測定に基づいた面内リターデーション、 $R_0(600)$ は波長600nmの光による3次元屈折率測定に基づいた面内リターデーションを表す。

【0125】基材と放電プラズマ処理により形成される薄膜との密着性を向上させる観点から、本発明の低反射積層体は、1種以上のエチレン性不飽和モノマーを含む成分を重合させて形成した層に上記記載の放電プラズマ処理をして形成されたものであることが好ましく、特に、前記エチレン性不飽和モノマーを含む成分を重合させて形成した層をpH10以上の溶液で処理した後に放電プラズマ処理することにより、さらに密着性が改善されるため好ましい。pH10以上の溶液としては、0.1~3mol/Lの水酸化ナトリウムもしくは水酸化カルシウム水溶液等が好ましく用いられる。

【0126】エチレン性不飽和モノマーを含む成分を重

合させて形成した樹脂層としては、活性線硬化樹脂あるいは熱硬化樹脂を構成成分として含有する層が好ましく用いられるが、特に好ましく用いられるのは活性線硬化樹脂層である。

【0127】ここで、活性線硬化樹脂層とは紫外線や電子線のような活性線照射により架橋反応などを経て硬化する樹脂を主たる成分とする層をいう。活性線硬化樹脂としては紫外線硬化性樹脂や電子線硬化性樹脂などが代表的なものとして挙げられるが、紫外線や電子線以外の活性線照射によって硬化する樹脂でもよい。紫外線硬化性樹脂としては、例えば、紫外線硬化型アクリルウレタン系樹脂、紫外線硬化型ポリエステルアクリレート系樹脂、紫外線硬化型エポキシアクリレート系樹脂、紫外線硬化型ポリオールアクリレート系樹脂、または紫外線硬化型エポキシ樹脂等を挙げることが出来る。

【0128】紫外線硬化型アクリルウレタン系樹脂は、一般にポリエステルポリオールにイソシアネートモノマー、もしくはプレポリマーを反応させて得られた生成物に更に2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート（以下アクリレートにはメタクリレートを包含するものとしてアクリレートのみを表示する）、2-ヒドロキシプロピルアクリレート等の水酸基を有するアクリレート系のモノマーを反応させることによって容易に得ることが出来る（例えば、特開昭59-151110号等を参照）。

【0129】紫外線硬化型ポリエステルアクリレート系樹脂は、一般にポリエステルポリオールに2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシアクリレート系のモノマーを反応させることによって容易に得ることが出来る（例えば、特開昭59-151112号を参照）。

【0130】紫外線硬化型エポキシアクリレート系樹脂の具体例としては、エポキシアクリレートをオリゴマーとし、これに反応性希釈剤、光反応開始剤を添加し、反応させたものを挙げることが出来る（例えば、特開平1-105738号）。この光反応開始剤としては、ベンゾイン誘導体、オキシムケトン誘導体、ベンゾフェノン誘導体、チオキサントン誘導体等のうちから、1種もしくは2種以上を選択して使用することが出来る。

【0131】また、紫外線硬化型ポリオールアクリレート系樹脂の具体例としては、トリメチロールプロパントリアクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、アルキル変性ジペンタエリスリトールペンタアクリレート等を挙げることが出来る。

【0132】これらの樹脂は通常公知の光増感剤と共に使用される。また上記光反応開始剤も光増感剤としても使用出来る。具体的には、アセトフェノン、ベンゾフェ

ノン、ヒドロキシベンゾフェノン、ミヒラーズケトン、 α -アミロキシムエステル、チオキサントン等及びこれらの誘導体を挙げることが出来る。また、エポキシアクリレート系の光反応剤の使用の際、 n -ブチルアミン、トリエチルアミン、トリ- n -ブチルホスフィン等の増感剤を用いることが出来る。塗布乾燥後に揮発する溶媒成分を除いた紫外線硬化性樹脂組成物に含まれる光反応開始剤又光増感剤は該組成物の2.5～6質量%であることが好ましい。

【0133】樹脂モノマーとしては、例えば、不飽和二重結合が一つのモノマーとして、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、酢酸ビニル、ベンジルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、スチレン等の一般的なモノマーを挙げることが出来る。また不飽和二重結合を二つ以上持つモノマーとして、エチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、ジビニルベンゼン、1,4-シクロヘキサジエンジアクリレート、1,4-シクロヘキシルジメチルアジエンジアクリレート、前出のトリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリルエステル等を挙げることが出来る。

【0134】例えば、紫外線硬化樹脂としては、アデカオプトマーKR・BYシリーズ：KR-400、KR-410、KR-550、KR-566、KR-567、BY-320B（以上、旭電化工業株式会社製）、あるいはコーエイハードA-101-KK、A-101-WS、C-302、C-401-N、C-501、M-101、M-102、T-102、D-102、NS-101、FT-102Q8、MAG-1-P20、AG-106、M-101-C（以上、広栄化学工業株式会社製）、あるいはセイカビームPHC2210(S)、PHC X-9(K-3)、PHC2213、DP-10、DP-20、DP-30、P1000、P1100、P1200、P1300、P1400、P1500、P1600、SCR900（以上、大日精化工業株式会社製）、あるいはKRM7033、KRM7039、KRM7130、KRM7131、UVECRYL29201、UVECRYL29202（以上、ダイセル・ユーシービー株式会社）、あるいはRC-5015、RC-5016、RC-5020、RC-5031、RC-5100、RC-5102、RC-5120、RC-5122、RC-5152、RC-5171、RC-5180、RC-5181（以上、大日本インキ化学工業株式会社製）、あるいはオーレックスNo.340クリヤ（中国塗料株式会社製）、あるいはサンラッドH-601（三洋化成工業株式会社製）、あるいはSP-1509、SP-1507（昭和高分子株式会社製）、あるいはRCC-15C（グレース・ジャパン株式会社製）、アロニックスM-6100、M-8030、M-8060（以上、東亜合成株式会社製）ある

いはこの他の市販のものから適宜選択して利用できる。

【0135】本発明に用いられる活性線硬化樹脂層は公知の方法で塗設することができる。活性線硬化性樹脂を光硬化反応により硬化皮膜層を形成するための光源としては、紫外線を発生する光源であればいずれでも使用出来る。例えば、低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、カーボンアーク灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ等を用いることが出来る。照射条件はそれぞれのランプによって異なるが、照射光量は20～10000mJ/cm²程度あればよく、好ましくは、50～2000mJ/cm²である。近紫外線領域～可視光線領域にかけてはその領域に吸収極大のある増感剤を用いることによって使用出来る。

【0136】活性線硬化樹脂層を塗設する際の溶媒として前述のバックコート層や導電性微粒子を含有する樹脂層を塗設する溶媒、例えば、炭化水素類、アルコール類、ケトン類、エステル類、グリコールエーテル類、その他の溶媒の中から適宜選択し、あるいはこれらを混合し利用できる。好ましくは、プロピレングリコールモノ（炭素数1～4のアルキル基）アルキルエーテルまたはプロピレングリコールモノ（炭素数1～4のアルキル基）アルキルエーテルエステルを5質量%以上、さらに好ましくは5～80質量%以上含有する溶媒が用いられる。

【0137】紫外線硬化性樹脂組成物塗布液の塗布方法としては、グラビアコーター、スピナーコーター、ワイヤーバーコーター、ロールコーター、リバースコーター、押し出しコーター、エアードクターコーター等公知の方法を用いることが出来る。塗布量はウェット膜厚で0.1～30μmが適当で、好ましくは、0.5～15μmである。塗布速度は好ましくは10～60m/分で行われる。

【0138】紫外線硬化性樹脂組成物は塗布乾燥された後、紫外線を光源より照射するが、照射時間は0.5秒～5分がよく、紫外線硬化性樹脂の硬化効率、作業効率とから3秒～2分がより好ましい。

【0139】こうして得た硬化皮膜層に、ブロッキングを防止するため、また対擦り傷性等を高めるために無機あるいは有機の微粒子を加えることが好ましい。例えば、無機微粒子としては酸化ケイ素、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化錫、酸化亜鉛、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、タルク、カオリン、硫酸カルシウム等を挙げることができ、また有機微粒子としては、ポリメタアクリル酸メチルアクリレート樹脂粉末、アクリルスチレン系樹脂粉末、ポリメチルメタクリレート樹脂粉末、シリコン系樹脂粉末、ポリスチレン系樹脂粉末、ポリカーボネート樹脂粉末、ベンゾグアナミン系樹脂粉末、メラミン系樹脂粉末、ポリオレフィン系樹脂粉末、ポリエステル系樹脂粉末、ポリアミド系樹脂粉末、ポリイミド系樹脂粉末、あるいはポリ弗化エチレン系樹脂粉末等を挙

げることができ、紫外線硬化性樹脂組成物に加えることが出来る。これらの微粒子粉末の平均粒径としては、0.005μm～1μmが好ましく0.01～0.1μmであることが特に好ましい。

【0140】紫外線硬化樹脂組成物と微粒子粉末との割合は、樹脂組成物100質量部に対して、0.1～10質量部となるように配合することが望ましい。

【0141】このようにして形成された紫外線硬化樹脂を硬化させた層は中心線表面粗さRaが1～50nmのクリアハードコート層であっても、Raが0.1～1μm程度の防眩層であってもよい。本発明では、これらの層の上にプラズマ処理することができる。特に本発明の方法によれば、表面の凹凸のある基材上に均一な低屈折率層あるいは高屈折率層等の光学干渉層を設けることが出来る。特に、JISB 0601で規定される中心線平均粗さ(Ra)が0.1～0.5μmの防眩層上に均一にプラズマ処理できるために好ましい。

【0142】本発明においては、上記記載のような基材面に対して本発明に係わる薄膜を設ける場合、平均膜厚に対する膜厚偏差を±10%になるように設けることが好ましく、更に好ましくは±5%以内であり、特に好ましくは±1%以内になるように設けることが好ましい。

【0143】本発明の低反射積層体を作製する場合、プラズマ処理する前にプラズマ処理面に紫外線を照射することが形成される皮膜の密着性に優れるため好ましい。紫外線照射光量としては50～2000mJ/cm²であることが好ましい。50mJ/cm²未満では、効果が十分ではなく、2000mJ/cm²を越えると基材の変形等が生じる恐れがあり好ましくない。紫外線照射後、1時間以内にプラズマ処理することが好ましく、特に紫外線照射後10分以内にプラズマ処理することが好ましい。プラズマ処理前の紫外線の照射は、前述の紫外線硬化樹脂の硬化のための紫外線照射と同時に進めてもよく、その場合、硬化のために最低限必要な紫外線照射量よりも多くすることが好ましい。

【0144】本発明の低反射積層体を作製する場合、プラズマ処理を行った後に紫外線照射することも、形成された皮膜を早期に安定化させるために有効である。

【0145】このため、紫外線照射光量として50～2000mJ/cm²をプラズマ処理後にプラズマ処理面に照射することが好ましい。これらの処理はプラズマ処理の後、巻き取り工程までの間に行うことが好ましい。また、プラズマ処理後の基材は50～130℃に調整された乾燥ゾーンにおいて1～30分処理されることが好ましい。

【0146】本発明の低反射積層体は両面にプラズマ処理が施されていることが処理後の低反射積層体のカールが少なくなるため好ましい。裏面のプラズマ処理は別々に行ってもよいが、両面同時にプラズマ処理を行うことが好ましく、低反射加工側の裏面側には、プラズマ処理

による裏面加工を行うことが好ましい。例えば、特願2000-273066号記載の易接着加工、特願2000-80043号記載の帯電防止加工があげられるが、特にこれらに限定されない。

【0147】本発明においては、屈折率1.6~2.3の高屈折率層、屈折率1.3~1.5の低屈折率層を長尺の基材表面に連続して設けることが好ましい。これにより各層の間の密着性が良好となる。好ましくは基材フィルム上に紫外線硬化樹脂層を設けた後、直ちにプラズマ処理によって高屈折率層及び低屈折率層を設けることがより好ましい。

【0148】本発明の低反射積層体では、高屈折率層及び低屈折率層は、各々2層以上を交互に積層して更に反射率が少ない低反射積層体を得ることが出来る。又、光学干渉層（高屈折率層、低屈折率層）の炭素含有率が0.5~20%であることが下層との密着性と膜の柔軟性のために好ましい。すなわち、プラズマ処理によって

《ドーブCの調製》

(酸化ケイ素分散液Aの調製)

アエロジル200V (日本アエロジル(株)製)

1kg

エタノール

9kg

上記素材をディゾルバで30分間攪拌混合した後、マン
トンゴーリン型高圧分散装置を用いて分散を行った。

【0153】

(添加液Bの調製)

セルローストリアセテート (アセチル置換度: 2.65)

6kg

メチレンクロライド

140kg

上記素材を密閉容器に投入し、加熱し、攪拌しながら、完全に溶解、濾過した。これに10kgの上記酸化ケイ素分散液Aを攪拌しながら加えて、さらに30分間攪拌

した後、濾過し、添加液Bを調製した。

【0154】

(ドーブ原液Cの調製)

メチレンクロライド

440kg

エタノール

35kg

トリアセチルセルロース (アセチル置換度: 2.65)

100kg

トリフェニルフォスフェート

8kg

エチルフタリルエチルグリコレート

3kg

チヌビン326 (チバスベシャルティケミカルズ社製)

0.4kg

チヌビン109 (チバスベシャルティケミカルズ社製)

0.9kg

チヌビン171 (チバスベシャルティケミカルズ社製)

0.9kg

溶剤を密閉容器に投入し、攪拌しながら素材を投入し、加熱、攪拌しながら、完全に溶解、混合した。ドーブを流延する温度まで下げて一晩静置し、脱泡操作を施した後、溶液を安積濾紙(株)製の安積濾紙No. 244を使用して濾過した。更に溶液100kgあたり添加液B

を2kgの割合で添加し、インラインミキサー(東レ静止型管内混合機Hi-Mixer, SWJ)で十分混合し、濾過し、ドーブCを調製した。

【0155】

《ドーブEの調製》

(酸化ケイ素分散液Aの調製)

アエロジルR972V (日本アエロジル(株)製)

(一次粒子の平均径16nm)

1kg

エタノール

9kg

上記素材をディゾルバで30分間攪拌混合した後、マン
トンゴーリン型高压分散装置を用いて分散を行った。 【0156】

(添加液Dの調製)

セルロースアセテートプロピオネート (アセチル置換度: 2.0、 プロピオニル基置換度: 0.8)	6 kg
酢酸メチル	100 kg
エタノール	40 kg

上記の素材を密閉容器に投入し、加熱し、攪拌しながら、完全に溶解、濾過した。これに10 kgの上記酸化
ケイ素分散液Aを攪拌しながら加えて、さらに30分間 攪拌した後、濾過し、添加液Dを調製した。 【0157】

(ドープ原液Eの調製)

セルロースアセテートプロピオネート (アセチル置換度: 2.0、 プロピオニル基置換度: 0.8)	100 kg
酢酸メチル	290 kg
エタノール	85 kg
KE-604 (荒川化学工業)	15 kg
PUVA-30M (大塚化学(株)製)	5 kg

溶剤を密閉容器に投入し、攪拌しながら素材を投入し、加熱、攪拌しながら、完全に溶解、混合した。ドープを
流延する温度まで下げて一晩静置し、脱泡操作を施した後、溶液を安積濾紙(株)製の安積濾紙No. 244を
使用して濾過した。更に溶液100 kgあたり添加液D を2 kgの割合で添加し、インラインミキサー(東レ静
止型管内混合機Hi-Mixer、SWJ)で十分混合
し、濾過し、ドープEを調製した。 【0158】

《 ドープGの調製 》

(酸化ケイ素分散液Fの調製)

アエロジル200V (日本アエロジル(株)製)	1 kg
エタノール	9 kg

上記素材をディゾルバで30分間攪拌混合した後、マン
トンゴーリン型高压分散装置を用いて分散を行った。 【0159】

(添加液Eの調製)

セルローストリアセテート (アセチル置換度: 2.88)	6 kg
メチレンクロライド	140 kg

上記素材を密閉容器に投入し、加熱し、攪拌しながら、完全に溶解、濾過した。これに10 kgの上記酸化ケイ
素分散液Fを攪拌しながら加えて、さらに30分間攪拌 した後、濾過し、添加液Eを調製した。 【0160】

(ドープ原液Cの調製)

メチレンクロライド	440 kg
エタノール	35 kg
トリアセチルセルロース (アセチル置換度: 2.88)	100 kg
トリフェニルフォスフェート	9 kg
エチルフタリルエチルグリコレート	4 kg
チヌビン326 (チバススペシャルティケミカルズ社製)	0.4 kg
チヌビン109 (チバススペシャルティケミカルズ社製)	0.9 kg
チヌビン171 (チバススペシャルティケミカルズ社製)	0.9 kg

溶剤を密閉容器に投入し、攪拌しながら素材を投入し、加熱、攪拌しながら、完全に溶解、混合した。ドープを
流延する温度まで下げて一晩静置し、脱泡操作を施した後、溶液を安積濾紙(株)製の安積濾紙No. 244を
使用して濾過した。更に溶液100 kgあたり添加液E を2 kgの割合で添加し、インラインミキサー(東レ静
止型管内混合機Hi-Mixer、SWJ)で十分混合
し、濾過し、ドープGを調製した。
【0161】尚、上記記載のドープC、E、Gの各々の
調製に用いたセルロースエステル置換度は下記に記載

の方法を用いて測定した。

【0162】《セルロースエステル置換度の測定》ASTM-D817-96に規定の方法に準じて行った。

【0163】《セルロースエステルフィルムの作製》上記で調製したドーブC、E及びGを用いて下記のようにしてセルロースエステルフィルム1～3を作製した。

【0164】(セルロースエステルフィルム1の作製)ドーブ液Cを濾過した後、ベルト流延装置を用い、ドーブ温度35℃で30℃のステンレスバンド支持体上に均一に流延した。その後、剥離可能な範囲まで乾燥させた後、ステンレスバンド支持体上からウェブを剥離した。このときのウェブの残留溶媒量は35%であった。

【0165】ステンレスバンド支持体から剥離した後、幅方向に保持しながら115℃で乾燥させた後、幅保持を解放して、ロール搬送しながら120℃の乾燥ゾーンで乾燥を終了させ、フィルム両端に幅10mm、高さ5μmのナーリング加工を施して、膜厚80μmのセルロースエステルフィルム1を作製した。フィルム幅は1300mm、巻き取り長は1500mとした。

【0166】(セルロースエステルフィルム2、3の作製)ドーブ液Cをドーブ液Eに替えた以外は同様にして、膜厚80μmのセルロースエステルフィルム2を作製した。また、ドーブ液Eをドーブ液Gに替えた以外は同様にして、膜厚80μmのセルロースエステルフィルム3を作製した。

【0167】上記で得られたセルロースエステルフィルム1～3については、下記の方法で保留性を評価した。その結果、80℃、90%RHの条件下で48時間放置した前後の質量変化から求められた保留性は、セルロースエステルフィルム1、2、3がそれぞれ5.1%、0.4%、5.0%であった。

【0168】《保留性の評価方法》試料を10cm×10cmのサイズに断裁し、23℃、55%RHの雰囲気下で24時間放置後の質量を測定して、80℃、90%RHの条件下で48時間放置した。処理後の試料の表面を軽く拭き、23℃、55%RHで1日放置後の質量を測定して、以下の方法で保留性(質量%)を計算した。

【0169】保留性 = $\left\{ \frac{\text{放置前の質量} - \text{放置後の質量}}{\text{放置前の質量}} \right\} \times 100$

《基材フィルムの作製》上記で得られたセルロースエ

テルフィルム1～3を用いて、下記のように基材フィルムを作製した

(基材フィルム1の作製) 前述の方法で作製したセルロースエステルフィルム1をそのまま、基材フィルム1として用いる。

【0170】(基材フィルム2の作製) 前述の方法で作製したセルロースエステルフィルム1の片面(b面: 流延製膜時にベルト支持体にドーブが接していた側をb面と定義する)に下記の塗布組成物(2)をウェット膜厚で13μmとなるように押し出しコートし、次いで80℃に設定された乾燥部で乾燥した後、120mJ/cm²で紫外線照射し、乾燥膜厚で4μmの中心線表面粗さ(Ra)15nmのクリアハードコート層を設けた。

【0171】(基材フィルム3の作製) 前述の方法で作製したセルロースエステルフィルム1の片面(b面)に下記の塗布組成物(3)をウェット膜厚で13μmとなるように押し出しコートし、次いで80℃に設定された乾燥部で乾燥した後、120mJ/cm²で紫外線照射し、乾燥膜厚で5μmの防眩層(中心線平均粗さ(Ra)0.3μm)を設けた。

【0172】(基材フィルム4～6の作製) 上記の基材フィルム1～3の作製において、セルロースエステルフィルム1をセルロースエステルフィルム2に変更した以外は同様にして、基材フィルム4～6を各々、作製した。

【0173】(基材フィルム7～9の作製) 上記の基材フィルム1～3の作製において、セルロースエステルフィルム1をセルロースエステルフィルム3に変更した以外は同様にして、基材フィルム7～9を各々、作製した。但し、セルロースエステルフィルム3は、クリアハードコート層、防眩層の塗布の前に、下記の塗布組成物(1)をセルロースエステルフィルムのa面(流延製膜の際にベルト支持体に接していた側(b面)の反対側の面)に、ウェット膜厚13μmとなるように押し出しコートし、乾燥温度80℃にて乾燥させ、バックコート層を塗設した。

【0174】以下に上記記載の基材フィルムの作製に用いた塗布組成物(1)、(2)の組成及び塗布組成物(3)の調製方法を示す。

【0175】

塗布組成物(1)(バックコート層塗布組成物)

アセトン	30質量部
酢酸エチル	45質量部
イソプロピルアルコール	10質量部
ジアセチルセルロース	0.5質量部
超微粒子シリカ2%アセトン分散液(アエロジル200V: 日本アエロジル(株)製)	0.1質量部

塗布組成物(2)(クリアハードコート層塗布組成物)

ジベンタエリスリトールヘキサアクリレート単量体	60質量部
ジベンタエリスリトールヘキサアクリレート2量体	20質量部

ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート3量体以上の成分

20質量部

ジメトキシベンゾフェノン光反応開始剤

4質量部

酢酸エチル

50質量部

メチルエチルケトン

50質量部

イソプロピルアルコール

50質量部

《塗布組成物(3)(防眩層作製用)の調製》

酢酸エチル

50質量部

メチルエチルケトン

50質量部

イソプロピルアルコール

50質量部

サイリシア431(平均粒径2.5 μ m

(富士シリシア化学(株)製))

2.5質量部

アエロジルR972V(平均粒径16nm

(日本アエロジル(株)製))

2質量部

以上を高速攪拌機(TKホモミキサー、特殊機化工業

を添加し、塗布組成物(3)を調製した。

(株)製)で攪拌し、その後衝突型分散機(マントンゴ

【0176】

ーリン、ゴーリン(株)製)で分散した後、下記の成分

ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート単量体

60質量部

ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート2量体

20質量部

ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート3量体以上の成分

20質量部

ジメトキシベンゾフェノン光反応開始剤

4質量部

得られた基材フィルム1~9を下記の表1に示す。

【表1】

【0177】

基材フィルム	支持体	a面塗布層	b面塗布層
基材フィルム1	セルロースエステルフィルム1	なし	なし
基材フィルム2	セルロースエステルフィルム1	なし	クリアハードコート層
基材フィルム3	セルロースエステルフィルム1	なし	防眩膜
基材フィルム4	セルロースエステルフィルム2	なし	なし
基材フィルム5	セルロースエステルフィルム2	なし	クリアハードコート層
基材フィルム6	セルロースエステルフィルム2	なし	防眩膜
基材フィルム7	セルロースエステルフィルム3	バックコート層	なし
基材フィルム8	セルロースエステルフィルム3	バックコート層	クリアハードコート層
基材フィルム9	セルロースエステルフィルム3	バックコート層	防眩膜

【0178】《低反射積層体の作製》表1に記載の基材フィルム1~9を用い、放電プラズマ処理に用いるロール電極、それに対向する電極の各々の放電領域の全ての表面粗さを表1に記載のように調整したプラズマ放電処理装置を用いて、表1に記載の低反射積層体1~11を各々、作製した。作製の詳細は下記に示す。

【0179】まず、図1に示すようなプラズマ放電処理容器を4つ、プラズマ放電処理装置に設置し、基材フィルム1~9のb面側(ドープをステンレスベルト支持体上で流延製膜時、ベルト支持体に接していた側を示す。)に連続的に大気圧プラズマ処理して、順に高屈折率層(屈折率2.348、膜厚14nm)、低屈折率層(屈折率1.462、膜厚31nm)、高屈折率層(屈折率2.348、膜厚110nm)、低屈折率層(屈折率1.462、膜厚86nm)の4層を設けた。

【0180】ここでロール電極25として、冷却水による冷却機能を有するステンレス製ジャケットロール母材

(冷却機能は図1には図示していない)に、セラミック溶射によりアルミナを1mm被覆し、その後テトラメトキシシランを酢酸エチルで希釈した溶液を塗布乾燥後、紫外線照射により硬化させて封孔処理を行い誘電体を有するロール電極を製作しアース(接地)した。一方、印加電極26としては、中空のステンレスパイプに対し、上記同様の誘電体を同条件にて被覆し、対向する電極群とし、低屈折率層、高屈折率層共に必要な膜厚が各々得られるように調整した。また、放電プラズマ発生に用いる使用電源は、ハイデン研究所製インパルス電源PHF-6Kで連続周波数を100kHzに設定した。但し、ロール電極は、ドライブを用いて回転させた。

【0181】プラズマ処理に用いた混合ガス(反応ガス)の組成を以下に記す。

(低屈折率層形成用)

不活性ガス：アルゴン

反応ガス1：水素ガス(アルゴンに対し1%)

反応ガス：テトラメトキシシラン蒸気（アルゴンガスにてバブリング）

放電密度：120W・min/m²

処理速度：80m/min

（高屈折率層形成用）

不活性ガス：アルゴン

反応ガス1：水素ガス（アルゴンに対し1%）

反応ガス：テトライソプロポキシシタン蒸気（150℃に加熱した液体にアルゴンガスをバブリング）

放電密度：120W・min/m²

処理速度：80m/min

得られた低反射積層体について、下記のように反射率の測定、工程の汚れの評価を行った。

【0182】《反射率（最低反射率）の測定》低反射積層体の分光反射率は分光光度計1U-4000型（日立製作所製）を用いて、5度正反射の条件にて反射率の測

定を行った。測定は、観察側の裏面を粗面化処理した後、黒色のスプレーを用いて光吸収処理を行い、フィルム裏面での光の反射を防止して、反射率（400nm～700nmの波長について）の測定を行った。この波長内の最も低い反射率を最低反射率と定義する。

【0183】《工程の汚れ》10000m分のプラズマ処理を行った後のプラズマ処理室内の工程の汚れを確認し、目視で下記のような4段階のランク評価を行った。

【0184】

◎：汚れがほとんど確認できない

○：わずかに汚れが確認されるが問題ないレベル

△：汚れが認められ、清掃が望ましいレベル

×：汚れに基因する故障の恐れがあるレベル

得られた結果を表2に示す。

【0185】

【表2】

低反射積層体 試料 No.	プラズマ放電処理装置の ロール電極の表面、 それに対向する電極の 各々の放電領域の表面粗さ (Rmax)	基材 フィルム No.	最低 反射率 %	工程の 汚れ	備考
1	9μm	1	0	△	本発明
2	5μm	2	0	○	本発明
3	3μm	3	0	○	本発明
4	8μm	4	0	◎	本発明
5	3μm	5	0	◎	本発明
6	5μm	6	0	◎	本発明
7	7μm	7	0	△	本発明
8	9μm	8	0	○	本発明
9	3μm	9	0	○	本発明
10	11μm 研磨仕上げ条件の 異なる装置を使用	5	5.8	×	比較例
11	37μm 研磨仕上げを 行わない装置使用	6	8.65	×	比較例

【0186】表2から、本発明の試料は、比較に比べて反射率が極めて低く（実質0である）、且つ、工程の汚れも少ないことが明らかである。また、保留性に優れた支持体（セルロースエステルフィルム2）を用いた基材フィルム4～6を用いたものはプラズマ処理部分の工程の汚れが極めて少ないことが判った。

【0187】また、比較の試料10、11は各々、反射層に色味がついてムラになって見える、いわゆる、膜厚ムラが見られ、実用出来るレベルの均一な薄膜が形成されていないことも判明した。

【0188】図7に、本発明の試料8（基材フィルム8にプラズマ処理で薄膜形成）の反射スペクトルを示すが、450nm～650nmに亘って、1%以下の反射率であり、特に500nmでは実質0（0.1%以下を実質0とする）であることが判る。

【0189】実施例2

図2に示す放電処理容器をプラズマ放電処理装置に設置して、表3に示したように、実施例1で作製した基材フィルム2、9を用いて、下記のアルカリ処理またはプラズマ処理前の紫外線照射を行った後、基材フィルム2または9のb面側に連続的に大気圧条件下、実施例1に記載と同一の混合ガスを用いて放電プラズマ処理を行い、高屈折率層（屈折率2.348、膜厚101nm）、低屈折率層（屈折率1.462、膜厚85nm）を設け試料12～21を各々作製した。

【0190】次いで、高屈折率層及び低屈折率層を設けた後、表3に記したように試料14～16についてはポスト紫外線照射を行った。

【0191】ここで、ロール電極25は、冷却水による冷却機能を有するステンレス製ジャケットロール母材（冷却機能は図2には図示していない）に対して、セラミック溶射によりアルミナを1mm被覆し、その後、テ

トラメトキシシランを酢酸エチルで希釈した溶液を塗布乾燥後、紫外線照射により硬化させ封孔処理を行い誘電体を有するロール電極25を製作しアース（接地）した。一方、印加電極36としては、中空の角型のステンレスパイプに対し、上記同様の誘電体を同条件にて被覆し、対向する電極群とした。ここで使用する電源は、日本電子製高周波電源JRF-10000（13.56MHz）を使用した。

【0192】プラズマ処理に用いた反応ガスを以下に記す。

《低屈折率層》

不活性ガス：アルゴン

反応ガス1：水素ガス（アルゴンに対し1%）

反応ガス：テトラメトキシシラン蒸気（アルゴンガスにてバブリング）

放電密度：400W・min/m²

処理速度：150m/min

《高屈折率層》

不活性ガス：アルゴン

反応ガス1：水素ガス（アルゴンに対し1%）

反応ガス：テトライソプロポキシチタン蒸気（150℃に加熱した液体にアルゴンガスをバブリング）

放電密度：400W・min/m²

処理速度：150m/min

《アルカリ処理》2mol/Lの水酸化ナトリウム溶液に50℃で90秒間浸漬し、次いで水洗、乾燥させた。

【0193】《プレ紫外線照射》メタルハライドランプを用いて、照射光量100mJ/cm²で紫外線を照射

した。

【0194】《ポスト紫外線照射》メタルハライドランプを用いて、照射光量100mJ/cm²で紫外線を照射した。

【0195】上記で得られた試料12～21について下記の評価を行った。

《密着性評価》JIS K5400に準じて基盤目試験により、密着性の評価を行った。具体的には、プラズマ処理面に1mm間隔で縦横に11本の切れ目を入れ、1mm角の基盤目を100個つくつた。この上にセロハンテープを張り付け、90度の角度で素早く剥がし、剥がれた部分の有無を目視で下記のようにランク評価した。

【0196】

◎：まったく剥がれない

○：ごく一部剥がれる（実用上問題ない）

×：部分的に剥がれる（実用不可）

《反射率経時変化》プラズマ処理して得られた試料（低反射積層体）を1週間放置した後、再度反射率測定を行ない、目視で下記のようにランク評価を行った。

【0197】

◎：反射率の変動がほとんどない

○：反射率の変動が僅かである

△：反射率の変動が認められる（実用的には問題なし）

×：反射率の変動が著しい（実用不可）

得られた結果を表3に示す。

【0198】

【表3】

試料 No.	基材 フィルム No.	アルカリ 処理	プレ 紫外線 照射	ポスト 紫外線 照射	密着性	最低 反射率 %	経時変化
12	2	○	—	—	◎	1.3	△
13	2	—	○	—	○	1.3	△
14	2	—	—	○	○	1.2	◎
15	2	—	○	○	◎	1.2	◎
16	2	○	—	○	◎	1.2	◎
17	9	○	—	—	◎	1.3	△
18	9	—	○	—	○	1.3	△
19	9	—	—	○	○	1.2	◎
20	2	—	—	—	△	1.3	△
21	9	—	—	—	△	1.3	△

【0199】表3から、プレ紫外線照射、ポスト紫外線照射を行なうことにより、更に密着性が向上し、反射率の経時変化が低減することが判る。

【0200】

【発明の効果】本発明により、高電圧・高出力にも耐えうる電極システムが得られるようになり、長時間の生産にも耐えうる安定した放電処理が行え、更には高速処理が実現出来るようになった。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の製造方法に用いられるプラズマ放電処理装置に設置されるプラズマ放電処理容器の一例を示す概略図である。

【図2】本発明の製造方法に用いられるプラズマ放電処理装置に設置されるプラズマ放電処理容器の一例を示す概略図である。

【図3】（a）、（b）は各々、本発明に係るプラズマ放電処理に用いられる円筒型のロール電極の一例を示す概略図である。

【図4】(a)、(b)は各々、本発明に係るプラズマ放電処理に用いられる固定型の円筒型電極の一例を示す概略図である。

【図5】(a)、(b)は各々、本発明に係るプラズマ放電処理に用いられる固定型の角柱型電極の一例を示す概略図である。

【図6】本発明の低反射積層体の製造方法に用いられるプラズマ放電処理装置の一例を示す概念図である。

【図7】本発明の低反射積層体の反射スペクトルの一例を示す。

【符号の説明】

25、25c、25C ロール電極

26、26c、26C、36、36c、36C 電極

25a、25A、26a、26A、36a、36A 金属等の導電性母材

25b、26b、36b ライニング処理誘電体

25B、26B、36B セラミック被覆処理誘電体

31 プラズマ放電処理容器

41 電源

51 ガス発生装置

52 給気口

53 排気口

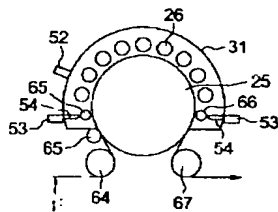
60 電極冷却ユニット

61 元巻き基材

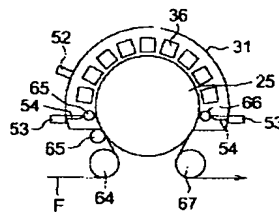
65、66 ニップローラ

64、67 ガイドローラ

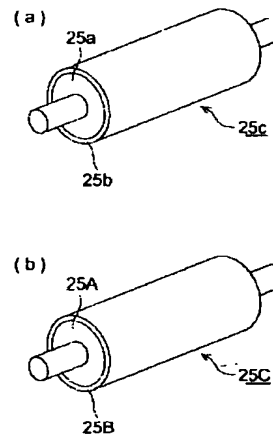
【図1】



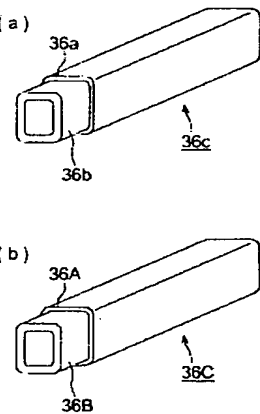
【図2】



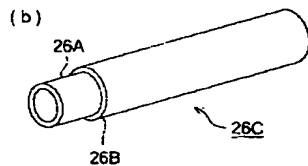
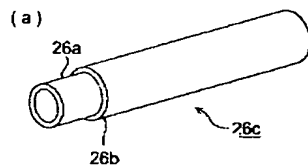
【図3】



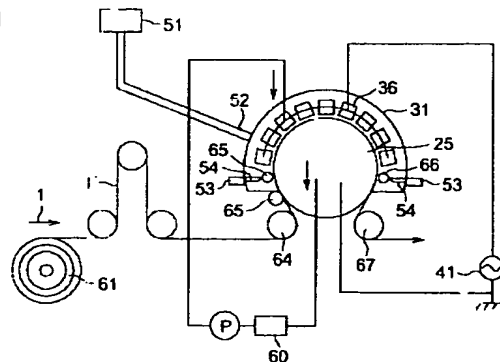
【図5】



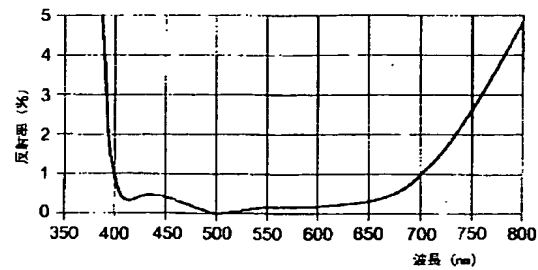
【図4】



【図6】



【図7】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	(参考)
C 23 C 16/40		C 08 L 1:00	
G 02 B 1/10		G 02 B 1/10	A
// C 08 L 1:00			Z

Fターム(参考) 2K009 AA07 AA15 BB28 CC02 CC09
 CC21 CC24 DD04 EE03
 4F073 AA06 BA03 BA07 BA08 BA14
 BA17 BA18 BA19 BA23 BA24
 BA26 BA27 BA31 BA32 BB01
 CA01 CA65 CA67
 4F100 AA20H AJ06A AK68D AK68E
 AK69D AK69E AK70D AK70E
 AK71D AK71E AT00A BA03
 BA05 BA06 BA10B BA10C
 BA26 EH46 EH462 EJ54
 EJ542 GB41 JM02B JM02C
 JN06 JN18B JN18C
 4K030 AA02 AA05 AA06 AA09 AA11
 AA16 AA17 BA18 BA24 BA29
 BB12 CA07 CA17 FA01 FA03
 GA14 JA06 JA09 KA16 KA30
 LA01 LA11 LA16 LA18